

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩公開特許公報(A)

⑪特許出願公開

昭54-139295

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>

C 09 K 3/28 //  
B 27 K 3/40  
C 08 K 5/13  
D 06 M 13/16  
D 21 H 3/00

識別記号

1 0 2

⑬日本分類

95 A 02  
25(1) A 261.2  
48 D 8  
39 D 212  
28 B 4

庁内整理番号

7229-4H  
7628-2B  
7016-4J  
7107-4L  
7107-4L

⑭公開

昭和54年(1979)10月29日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮難燃剤およびその製造方法

⑯特 願 昭53-46491

⑰出 願 昭53(1978)4月21日

⑱発 明 者 川原宏

横浜市緑区美しが丘3-51-7

⑲発 明 者 吉田昌平

横浜市神奈川区三枚町543

⑳出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1  
番2号

㉑代 理 人 弁理士 内田明

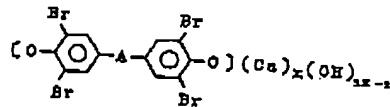
外1名

明 細 書

1 発明の名称 難燃剤およびその製造方法

2 特許請求の範囲

1. 下記一般式で表わされるテトラブロムビス  
フェノール類のカルシウム塩化合物からなる  
難燃剤



A :  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  又は  $-\text{SO}_2-$   
x : 1 ~ 2

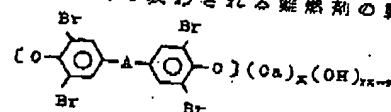
2. x が 1.0 ~ 1.2 の範囲にあることを特徴と  
する特許請求の範囲1の難燃剤

3. 難燃剤が合成樹脂用の難燃剤であることを  
特徴とする特許請求の範囲1の難燃剤

4. 合成樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴  
とする特許請求の範囲3の難燃剤

5. 水可溶性塩性有機溶媒と水との均一な混合  
溶媒中でテトラブロムビスフェノールAある  
いはテトラブロムビスフェノールBと水酸化

カルシウムとを反応させることを特徴とする  
下記一般式で表わされる難燃剤の製造方法



A :  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  又は  $-\text{SO}_2-$   
x : 1 ~ 2

6. x が 1.0 ~ 1.2 であることを特徴とする特  
許請求の範囲5の難燃剤の製造方法

1 発明の詳細な説明

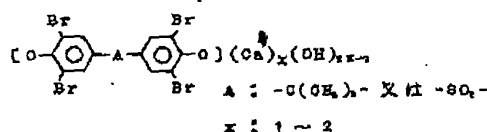
本発明はテトラブロムビスフェノール類のカ  
ルシウム塩化合物からなる難燃剤およびその製  
造方法に関するものである。

テトラブロムビスフェノールA (以下TBAと  
称する) は  $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 - \text{OH}$  なる一般式  
を有し、テトラブロムビスフェノールB (以下  
TBBと称する) は  $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_4 - \text{OH}$  なる一般式  
を有する化合物であり、いずれも高い臭素含有  
率を有し、合成樹脂やその他の難燃剤あるいは  
難燃剤原料として使用されている。特にTBAは

最も多量に使用されている難燃剤の一つであり、添加型および反応型のいずれにも使用しうるものである。TBAを主として添加型難燃剤として合成樹脂に添加混合する場合、TBAの融点が低いことが問題となる。TBAの融点は約180℃であり、これは一般的に熱可塑性樹脂などの成形加工温度以下の温度である。従つて、たとえば降圧粘度の低いポリオレフィン樹脂と加熱混合する場合、180℃以上でTBAが溶化し、また樹脂も粘度が低く、樹脂と難燃剤が別々に流動し易くまたTBAと樹脂の相容性が低いため、互に混合することが困難となる。しかもTBAは高温下では分解し易く着色する欠点があり、比較的低温での成形加工が必要とされる。さらに、添加型難燃剤として合成樹脂に配合されたTBAは、樹脂の内部から表面にしみ出てくるいわゆるブリードの現象が生じ易い欠点があった。特に従来、ポリオレフィン樹脂においてはこのブリードを抑制することが困難であつた。TBBはTBAよりも融点が高く耐熱性も高いが、未だ元

特開昭54-139295(2)分でない場合もあり、さらに改良することが望まれていた。

本発明者はTBAやTBBの改良について研究検討を行つたところ、これらがフェノール性水酸基を有していることに注目し、これを水酸化カルシウムと反応させてTBAあるいはTBBのカルシウム塩とすることができると、およびこのTBAあるいはTBBのカルシウム塩は上記欠点が改善された難燃剤として使用しうることを見出しした。TBAあるいはTBBは2価の酸であり、一方水酸化カルシウムも2価の塩基であるので、その塩としては $\text{Ca}^{++}$ 又は $[\text{Ca}(\text{OH})]^{+}$ とTBAあるいはTBBとの塩と考えられる。TBAあるいはTBBの2価の酸性の水酸基は実質的に存在しないことが好ましく、従つて塩の一般式は次のように換ふことができる。



即ち、 $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{A} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} (\text{Ca})$ 、 $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{A} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} [\text{Ca}(\text{OH})]$  またはこれらの混合物を主成分とし、場合によつてはこの構造以外の構造が存在しうるかも知れない。好ましくは

$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{A} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} (\text{Ca})$  を主成分とする塩であり、その好ましいもののxの値は1.0~1.2である。

TBAのカルシウム塩は融点を持たず、約300℃で分解が始まる。従つて、その温度までは安定な固体として存在するので熱可塑性樹脂等と混合し易く、練り込み等に支障を生じない。また、TBAのカルシウム塩はイオン結合性の結晶を形成している為に合成樹脂中で単独の分子として動くことができず、それ故にブリードを起し難い長所がある。TBBのカルシウム塩も同様にTBBと比較して高温まで安定であり、かつブリードを起し難い長所を有している。

TBAのカルシウム塩は水と水可溶性極性有機溶媒との均一な混合溶液中でTBAと水酸化カルシウムを反応させることによつて製造すること

ができる。有機溶媒としては、TBAを溶解しかつ水に可溶性極性有機溶媒であり、たとえばアセトンなどのケトン類、メタノールなどの低級アルコール類、THFなどの環状エーテル類、その他の溶媒がある。この有機溶媒と水との混合割合は、両原料を溶解しうる限り特に限定されないが、通常は20~80重量%の有機溶媒と80~20重量%の水との混合溶媒、特に両者をほぼ等量混合した混合溶媒が好ましい。この混合溶媒にTBAと水酸化カルシウムを溶解するかあるいは予めTBAを溶解した有機溶媒と水酸化カルシウムを溶解乃至は分散させた水とを混合することにより、混合溶媒に両原料を溶解乃至は分散させ、加温下に両者を反応させる。

TBAに対する水酸化カルシウムの反応割合は、TBA 1モルに対し水酸化カルシウム1~2モルであり、好ましくは水酸化カルシウム1~1.2モルである。この値は前記式に反応対応し、xが1に近づく程水酸化カルシウムに結合した水酸基が減少する。生成物は混合溶媒に溶解し難

く、反応系はスラリー状となる。このスラリーより有機溶媒と水を除去することにより白色のTBAカルシウム塩を得ることができる。同様の方法によりTBBのカルシウム塩も製造することができる。

本発明の難燃剤は、合成樹脂、合成繊維、天然繊維、紙、木材等の難燃化に有効である。特に、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂からなる合成樹脂の難燃化に有効である。特に、熱可塑性樹脂の難燃化に有効である。具体的な例をあげると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ABS、AS、などのポリスチレン系樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどのポリアクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリ酢酸ビニル系樹脂、軟質化されたポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのポリハロゲン化ビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレー

熱安定剤、酸化防止剤、滑剤、顔料等の通常用いられる添加剤を加えた物を含む。

本発明の難燃剤はそれ単独で使用することもできるが、難燃剤と併用することが好ましい。難燃剤としては、三酸化アンチモン、ハロゲン化アンチモンなどのアンチモン化合物、酸化亜鉛、酸化ビスマス等各種の金属含有化合物がある。特に、アンチモン含有化合物、たとえば三酸化アンチモン、アンチモン塩、亜アンチモン、酸金属塩、亜アンチモン酸エステルなどが有効である。

また、本発明難燃剤は他の難燃剤、たとえばハロゲン含有化合物、リン含有化合物、窒素含有化合物、金属化合物等と併用することもできる。特に、リン含有化合物あるいはハロゲンとリンを含んだ化合物と併用すると相乗的な効果が発揮できる。

本発明の難燃剤の合成樹脂等に対する添加量は特に限定されない。しかし、好ましくは、本発明難燃剤単独で使用する場合、合成樹脂（ポ

特開昭54-139295(3)

ト、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン66、ナイロン6などのポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、あるいはその他の熱可塑性樹脂、または不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルエステル系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、シリコン系樹脂あるいはその他の熱硬化性樹脂などがある。さらに、酢酸セルロース、セロファンなどの半合成樹脂や天然樹脂にも有効であり、また上記合成樹脂を成分とする合成繊維または綿、麻、羊毛などの天然繊維にも使用できる。また、木材、紙、パルプ、タイルボートなどのセルロース含有製品や塗料、接着剤等の難燃化にも使用できる。特に好ましくは合成樹脂用の難燃化に有効であり、合成樹脂の内でもブリードを起しおのポリオレフィン樹脂などに適している。また本発明の難燃剤を添加する合成樹脂、合成繊維にはその他、触媒、補強剤、充填剤、紫外線安定剤、

加剤を含む場合はそれを含めた量）に対して、5～40重量%の添加が好ましい。また、三酸化アンチモンなどの難燃剤あるいは本発明難燃剤以外の難燃剤と併用する場合は1～30重量%が好ましい。

以下に本発明を実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 〔合成例〕

##### 実施例1

TBA 54.5g (1モル)と水酸化カルシウム 74.1g (1モル)とを水25g、アセトン25gの入った混合溶媒中に加え、激しく攪拌しながら遊流温度まで昇温した。しかる後、更に溶媒を留去しながら温度を上げた。酢酸系は固体の分散した不均一系から一均一になり、更に再び不均一のスラリーを形成した。このスラリーの濃度が攪拌が困難になるまで濃縮した後、回転式の減圧乾燥機の中に移し、粉碎しながら真空雰囲気下に減圧にし、180℃で2時間

保つことにより白色微粉末状の固体を500gを得た。

この固体を分析した結果、TBAとカルシウムのモル比1:1の塩であり、示差熱重分析を行つたところ、下記の結果を得た。なお、比較のため、TBA単独の分析結果も示す。

測定装置：理学電機株式会社製天秤8085

D1型

測定条件：空気流下10℃/分

試料	熱重量減少開始温度
TBAカルシウム塩(モル比1:1)	300℃
TBA	216℃

実施例2および3

TBA 543g (1モル)と水酸化カルシウム 815g (11モル)を実施例1と同じ方法で反応させ、587gの白色固体粉末を得た。(実施例2)

同様にTBA 543g (1モル)と水酸化カルシウム 889g (12モル)を反応させて593

特開昭54-139295(4)

gの白色固体粉末を得た。(実施例3)

実施例4

TBB 566g (1モル)と水酸化カルシウム 741g (10モル)を実施例1と同じ方法で反応させ、602gの白色固体粉末を得た。この固体を分析したところTBBとカルシウムのモル比1:1の塩であり実施例1と同様の条件で示差熱分析を行つたところ下記の結果を得た。なお比較のため、TBA単独の分析結果も示す。

試料	熱重量減少開始温度
TBBカルシウム塩(モル比1:1)	370℃
TBB	250℃

〔用途例〕

実施例5、6、7および比較例1、2

下記表-Aの組成でポリプロピレンと難燃剤を配合し、押出機でペレットに造粒し、射出成形にて試験片を成形した。

表-A

配合	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
ポリプロピレン	55重量%	56重量%	56重量%	59重量%	100重量%
TBAカルシウム塩	実施例1	実施例2	実施例3		
の種類と配合量	40重量%	40重量%	40重量%	—	—
TBA	—	—	—	57重量%	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5重量%	4重量%	4重量%	4重量%	—

実施例5、6、7と比較例2は容易にペレット化することができたが、比較例1は通常の押出機でペレット化することは困難であり、特に湿練性の良い2軸の押出機を用いた。また、この比較例1ではペレット化、射出成形とも200℃以下で行い、これ以上の温度で行うと着色が著しかつた。得られた試験片を各種の試験法にてその物性を測定した。その結果を下記表-Bに示す。

特開昭54-139295(5)

表 - B

項 目	試験法	単 位	実 施 例			比 較 例	
			5	6	7	1	2
燃 焼 性	UL-94 Ⅳ		V-0	V-1	V-1	V-2	HB
ブ リ ー ド	70℃1週間 保持後		無	無	無	有	無
引 張 り 強 さ	JISK-6871	$\text{kg/cm}^2$	2.2	2.1	2.3	2.4	2.9
曲 げ 強 さ	ASTM D-790	"	4.5	3.8	3.6	5.5	4.8
曲 げ 弾 性 率	"	"	210	175	175	145	126
アイソット衝撃強さ (ノッチ付)	JISK-6781	$\text{kg/cm}^2$	2.2	2.3	2.3	2.1	2.6
熱 変 形 温 度	JISK-6781	$^{\circ}\text{C}(186$ $\text{kg/cm}^2)$	68.5	64.5	60.5	55	56
2時間煮沸後体積抵抗率	ASTM D-287	$\text{Q-}\alpha$	$5.81 \times 10^{-5}$	$6.03 \times 10^{-5}$	$4.50 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$

実施例8および比較例5

下記表Dの組成でポリプロピレンと難燃剤を配合し押出機でペレットに造粒し、射出成形にて試験片を成形した。

表 - D

配合	実施例8	比較例5
ポリプロピレン	52重量%	55重量%
TBB カルシウム塩		—
実施例4	44重量%	
TBB	—	41重量%
$\text{Bz}_2\text{O}_2$	4重量%	4重量%

実施例8と比較例5は容易に成形することが出来た。得られた試験片を各種の試験にてその物性を測定した。その結果を下記表-Dに示す。

表 - D

項 目	試験法	単 位	実施例8	比較例5
燃 焼 性	UL-94 Ⅳ		V-1	V-2
ブ リ ー ド	70℃1週間保持		無	有
引 張 り 強 さ	JISK-6871	$\text{kg/cm}^2$	2.1	2.5
曲 げ 強 さ	ASTM D-790	"	4.5	4.5
曲 げ 弾 性 率	"	"	220	220
アイソット衝撃強さ	JISK-6781	$\text{kg/cm}^2$	2.5	2.6
熱 変 形 温 度	"	$^{\circ}\text{C}(186$ $\text{kg/cm}^2)$	69	68

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一